

Rinsing agents for use in mechanical dish washing.**Publication number:** EP0197434**Publication date:** 1986-10-15**Inventor:** PRUHS HORST; ALTENSCHOPFER THEODOR DR;
PIORR ROBERT DR; SCHMID KARL-HEINZ DR**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)**Classification:****- International:** C11D1/72; C11D1/72; (IPC1-7): C11D1/72**- european:** C11D1/72B**Application number:** EP19860104164 19860326**Priority number(s):** DE19853512120 19850403; DE19853530303 19850824**Also published as:**

EP0197434 (A3)

EP0197434 (B1)

Cited documents:

DE3315951

DE2556544

US3255117

EP0036550

FR2118698

more >>

Report a data error here**Abstract of EP0197434**

1. The use of terminated alkyl polyethylene glycol ethers corresponding to the following general formula see diagramm : EP0197434,P7,F1 in which R**1 is a linear or branched alkyl radical or alkenyl radical containing from 8 to 18 carbon atoms, R**2 is an alkyl radical containing 4 to 8 carbon atoms and n is a number of from 7 to 16, in admixture with terminated alkyl polyethylene glycol ethers corresponding to the following formula see diagramm : EP0197434,P7,F2 in which R**1 and R**2 have the meanings defined for formula I and m is n a number from 17 to 23, the cloud point of the mixture of ethers corresponding to formulae I and II being no higher than 45 degrees C, as a low-foaming nonionic surfactant mixture in rinse aids for domestic and institutional dishwashing machines.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
19.07.89

⑤① Int. Cl.⁴ : **C 11 D 1/72**

②① Anmeldenummer : 86104164.8

②② Anmeldetag : 26.03.86

⑤④ Klarspölmittel für die maschinelle Geschirreinnigung.

③⑥ Priorität : 03.04.85 DE 3512120
24.08.85 DE 3530303

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
15.10.86 Patentblatt 86/42

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : 19.07.89 Patentblatt 89/29

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 036 550
DE-A- 2 524 260
DE-A- 2 556 544
DE-A- 3 315 951
FR-A- 2 118 698
FR-A- 2 207 983
US-A- 3 255 117

⑦③ Patentinhaber : Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

⑦② Erfinder : Prühs, Horst
Mecklenburger Weg 22
D-4000 Düsseldorf 30 (DE)
Erfinder : Altenschöpfer, Theodor, Dr.
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder : Pierr, Robert, Dr.
Kieselei 12
D-4030 Ratingen/Hösel (DE)
Erfinder : Schmid, Karl-Heinz, Dr.
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann (DE)

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft schaumarme und biologisch abbaubare Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung mit guter Benetzungs- und Ablaufwirkung gegenüber harten Oberflächen.

Beim maschinellen Geschirrspülen werden im allgemeinen zwei meist durch Zwischenspülgänge mit reinem Wasser getrennte Spülgänge mit verschiedenartigen Produkten angewendet. Im eigentlichen
 5 Reinigungsgang kommen zur Ablösung und Emulgierung der Speisereste alkalisch reagierende Mittel zum Einsatz. Im sogenannten Nach- oder auch Klarspülgang werden dagegen spezielle Klarspülmittel angewendet. Diese sind keine Reinigungsmittel, sondern sollen ein gutes Netzvermögen besitzen und die Oberflächenspannung des Nachspülwassers soweit herabsetzen, daß dieses filmartig vom Geschirr
 10 abläuft und keine sichtbaren Rückstände, wie Kalkflecken oder andere Verschmutzungen hinterläßt. Wegen der starken Flottenbewegung in Haushalts- und gewerblichen Geschirrspülmaschinen müssen die Klarspülmittel möglichst schaumarm sein. Da die üblichen anionaktiven Netzmittel, wie höhermolekulare Alkylsulfate bzw. Alkyl- oder Alkylarylsulfonate bekanntlich eine starke Schaumneigung aufweisen und daher für diesen Einsatz nicht brauchbar sind, zieht man in der Praxis nichtionogene Tenside auf der Basis von Ethylenoxidaddukten an Fettalkohole, Alkylphenole oder Polypropylen glykole
 15 höherer Molekulargewichte vor.

In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß auch diese Produkte in den für eine ausreichende Netzwirkung erforderlichen Konzentrationsbereichen meist noch nicht ausreichend schaumarm sind. Sie führen, insbesondere in gewerblichen Spülmaschinen mit sehr hoher Wassermwälzung und der üblichen Rückführung der etwa 80 °C heißen Klarspülflotte in den Hauptreinigungsgang mit ca. 50 bis
 20 70 °C und alkalischem Reinigungsmittel und in die nur 40 °C warme Schmutzvorabraumzone mit noch allen Nahrungsmittelschmutzungen, leicht zu mechanischen Störungen durch übermäßige und stabile Schaumbildung. Die gleichen Schwierigkeiten können jedoch auch in Haushaltsgeschirrspülmaschinen auftreten. Man ist daher meist gezwungen, auch bei Verwendung relativ schaumarmer Ethylenoxidaddukte dem Klarspülmittel Schaumdrücker zuzusetzen. Als solche kommen nichtionogene Alkoxylierungsprodukte, die bei Spültemperaturen wenig wasserlöslich sind, in Betracht, wie zum Beispiel Ethylenoxidaddukte an höhere Alkohole, Alkylphenole oder Amine mit niedrigem Ethoxylierungsgrad oder entsprechende Addukte von Ethylenoxid und Propylenoxid oder Propylenoxid und Ethylenoxid. Derartige Produkte besitzen jedoch bei Anwendungstemperaturen keinerlei Netzwirkung und stellen daher eine Belastung des Klarspülmittels dar.

Aus der deutschen Patentschrift 21 06 819 sind aber auch schon extrem schaumarme und biologisch abbaubare Klarspülmittel bekannt, die ausschließlich als Netzmittel wirksame Anteile enthalten und die Mitverwendung schaumdrückender Ballasttenside oder anderer Schaumdämpfer unnötig machen. Es handelt sich dabei um Klarspülmittel für die maschinelle Geschirreinigung auf der Basis von nichtionogenen schaumarmen Tensiden mit einem Gehalt an Addukten von 5 bis 20 Mol Ethylenoxid und 1 bis 10 Mol
 35 Propylenoxid an sekundäre aliphatische Alkohole mit linearer Alkylkette von 10 bis 20 C-Atomen, die nach den damaligen Anforderungen eine gute biologische Abbaubarkeit besaßen, die aber den heutigen Ansprüchen nicht mehr genügt.

Gegenüber dem üblichen Spülgut, wie Porzellantellern, Besteckteilen und insbesondere Gläsern, die in dieser Hinsicht als besonders schwierig gelten, zeigen die genannten Addukte einen hervorragenden Ablauf- und Klartrockeneffekt, sie sind aber wegen der vorstehend zitierten nicht mehr als ausreichend
 40 angesehenen biologischen Abbaubarkeit nicht mehr einsetzbar.

Wegen der unzureichenden biologischen Abbaubarkeit sind auch die aus der amerikanischen Patentschrift 3,255,117 bekannten, bevorzugt verwendeten Alkylphenolpolyethylenglykolphenylether nur noch beschränkt als nichtionische Tenside einsetzbar. Über die Eigenschaften der danach pauschal
 45 ebenfalls beanspruchten Alkylolpolyethylenglykolalkylether vermittelt diese Veröffentlichung keine Erkenntnisse, da damit nicht gearbeitet wurde.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 25 56 544 sind nun solche Alkylolpolyethylenglykolalkylether bekannt, die ausschließlich mit einem tert.-Butylrest verethert worden sind. Sie wurden als einzelne Verbindung neben anderen nichtionischen Tensiden unter anderem in Klarspülmitteln für das maschinelle
 50 Geschirrspülen verwendet.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 33 15 951 ist bereits die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als schaumdrückende Zusätze zu schaumarmen Reinigungsmitteln bekannt. Es ist von daher auch bekannt, daß es sich um Verbindungen mit guter Alkali- und Säurestabilität handelt, deren biologische Abbaubarkeit nach den gesetzlichen Bestimmungsmethoden bei über 80 % BIAS-
 55 Abnahme liegt. Dem Stand der Technik ist jedoch nicht zu entnehmen, daß eines spezifisches Gemisch von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether als alleinige Tensidkomponente in Klarspülmitteln, die ja nicht als Reinigungsmittel gelten, für das maschinelle Geschirrspülen im Haushalt und Gewerbe verwendet werden können und neben säure- und vor allem alkalibeständiger Schaumarmut einen guten Klartrockeneffekt bewirken.

Überraschenderweise zeigte es sich nun, daß die Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der folgenden allgemeinen Formel

EP 0 197 434 B1



in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 16 bedeuten, im Gemisch mit endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel



in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, und m eine Zahl von 17 bis 23, vorzugsweise 18 bis 20 bedeutet, zu neuen schaumarmen Klarspülmitteln führt, die an sich keinen weiteren Tensidzusatz benötigen und qualitativ mit den bekannten oben genannten mindestens vergleichbar sind.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung werden Polyglykolether der zuvor beschriebenen Formel eingesetzt, in der n eine Zahl von 8 bis 14, vorzugsweise 9 bis 12 und R^2 einen n -Butylrest bedeuten.

Wenngleich die Ether der Formel (II) ihre Schaumarmut auch erst oberhalb von 45 °C entfalten, so daß ihr alleiniger Einsatz in Klarspülmitteln wenig sinnvoll wäre, so lassen sie sich jedoch hervorragend mit den erfindungsgemäß zu verwendenden niedriger ethoxylierten Ethern gemäß Formel (I) mischen und vermitteln den Klarspülmitteln bei guter Schaumarmut zusätzlich ein hohes Benetzungsvermögen, das insbesondere bei von Natur aus schwer benetzbarem Kunststoffgeschirr zum Tragen kommt. Das Mischungsverhältnis von höher- zu niedrigerethoxylierten Ethern ist so zu wählen, daß der Trübungspunkt des Gemisches nicht höher als 45 °C liegt.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der Formel



in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 16 bedeuten, im Gemisch mit endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der Formel



in der R^1 und R^2 die für Formel I angegebene Bedeutung haben und m eine Zahl von 17 bis 23 ist, wobei der Trübungspunkt des Gemisches aus Ethern der Formeln I und II nicht höher als 45 °C liegt, als nichtionisches schaumarmes Tensioemisch in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung in Haushalt und Gewerbe.

Das erfindungsgemäß verwendete Alkylpolyethylenglykolethergemisch wird in den Klarspülmitteln vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 80, insbesondere von 15 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise in wäßriger Lösung eingesetzt.

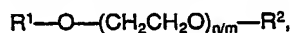
Es ist natürlich aus möglich, die endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether, etwa zur Verbilligung der Rezeptur, mit geringen Mengen anderer nichtionischer Tenside zu verschneiden, wie z. B. mit ausreichend abbaubaren Ethylenoxidaddukten an Fettalkohole oder Anlagerungsprodukten von Propylenoxid oder Butylenoxid an Fettalkoholethoxylate. Dadurch erfährt die Qualität der erfindungsgemäßen Klarspülmittel keine wesentliche Änderung. Bevorzugt kann man aber Gemische zweier oder mehrerer verschiedener endgruppenverschlossener Alkylpolyethylenglykolether ohne Zusatz anderer nichtionischer Tenside verwenden.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Polyglykolether der Formel I und II können die Fettalkohole n -Octanol, n -Decanol, n -Dodecanol, n -Tetradecanol, n -Hexadecanol, n -Octadecanol, n -Octadecen-9,10-ol (Oleylalkohol) und Oxoalkohole der genannten Kohlenstoffzahl einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylpolyethylenglykolether setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Fettalkohole mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:7 bis 1:16 bzw. im Molverhältnis 17 bis 1:23 um und verethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxylierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen der Williamsonischen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C_4 - C_8 -Alkylhalogeniden durchgeführt, beispielsweise mit n -Butyljodid, sec -Butylbromid, $tert$ -Butylchlorid, Amylchlorid, $tert$ -Amylbromid, n -Hexylchlorid, n -Heptylbromid und n -Octylchlorid. Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 100 bis 200 %, bezogen auf die Anzahl der zu verethernden Hydroxylgruppen, einzusetzen.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von schaumarmen Klarspülmitteln, für die maschinelle Geschirreinigung in Haushalt und Gewerbe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- Alkanole oder Alkenole der Formel R^1-OH , in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, im Molverhältnis 1:7 bis 1:16, vorzugsweise 1:8 bis 1:14 und insbesondere 1:9 bis 1:12 bzw. im Molverhältnis 1:17 bis 1:23, vorzugsweise 1:18 bis 1:20 in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren mit Ethylenoxid ethoxyliert, anschließend die freien Hydroxylgruppen mit geradkettigen oder verzweigten C_4-C_8 -Alkylhalogeniden, vorzugsweise im Überschuß von 100 bis 200 %, bezogen auf die Anzahl der Hydroxylgruppen, verethert, die jeweiligen Reaktionsprodukte der allgemeinen Formel (I) und (II) miteinander mischt, ohne daß der Trübungspunkt des Gemisches 45 °C überschreitet und 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% des so erhaltenen Gemisches endgruppenverschlossener Alkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel



- in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 7 bis 16 und m eine Zahl von 17 bis 23 bedeuten, in 20 bis 95, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-% Wasser löst.

Zur Erzielung einer ausreichenden Temperaturstabilität kann es aber sinnvoll sein, noch lösungsvermittelnde Substanzen, wie zum Beispiel ein- oder mehrwertige Alkanole (zum Beispiel Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol) einzuarbeiten.

- Ebenfalls gut wirksam sind hydrotrope Substanzen, wie die Alkalisalze niedermolekularer Alkylbenzolsulfonsäuren, Na-Cumolsulfonat, Na-Xylolsulfonat oder Na-Toluolsulfonat.

Die Einsatzmengen der lösungsvermittelnden und/oder der hydrotropen Substanzen können, je nach dem Trübungspunkt des Tensidgemisches sowie der gewünschten Lagerstabilität zwischen 0 und 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, liegen.

- Zusätzlich können zur Verhinderung von Kalkablagerungen auf dem Geschirr bei Benutzung von nicht enthärtetem Wasser im Klarspülgang zusätzlich bis 40, vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, Komplexbildner, wie beispielsweise Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure und/oder ein handelsübliches technisches Gemisch aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure (Sokalan DCS^(R) der BASF) eingesetzt werden.

- Ebenfalls einsetzbar sind Komplexbildner — sofern diese physiologisch unbedenklich sind —, die Threshold-wirksame Eigenschaften besitzen, wie zum Beispiel 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (Bayhibit AM^(R)). Hierbei können die Einsatzkonzentrationen auch geringer sein und 0 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, betragen.

Weiterhin können in üblicher Weise für den Einsatz in Klarspülmitteln übliche Farb-, Duft- und Konservierungsmittel zugegeben werden.

- Einige der erfindungsgemäß verwendeten endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

40

45

50

55

60

Pro- dukt	Zusammensetzung	Trübungs- punkt in °C nach DIN 53917
1	n-Dodecanol + 10 EO + n-Butyl	32
2	C ₈₋₁₄ Fettalkohol + 11 EO + n-Hexyl	5
3	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 7 EO + n-Butyl	16
4	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 8 EO + n-Butyl	18
5	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 9 EO + n-Butyl	21
6	C ₁₂₋₁₈ Fettalkohol + 10 EO + n-Butyl	28
7	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 11 EO + n-Butyl	32
8	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 13 EO + n-Butyl	41
9	C ₁₂₋₁₄ Fettalkohol + 14 EO + n-Butyl	44

65

(EO = Mol Ethylenoxid)

EP 0 197 434 B1

Die Produkte sind, dargestellt am Produkt 1, nach der folgenden Arbeitsweise hergestellt worden.

676 g (1 Mol) Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an n-Dodecanol, 185 g (2 Mol) n-Butylchlorid und 320 g 75-gewichtsprozentiger Natronlauge (6 Mol NaOH) wurden 4 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 300 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde so lange mit Wasser von ca. 50 °C gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagierte. Durch Erhitzen auf 50 °C im Wasserstrahlvakuum wurden nicht umgesetztes Butylchlorid und Wasser aus dem Reaktionsprodukt entfernt. Es wurden 680 g n-Dodecylethylenglykolbutylether (n-Dodecanol + 10 EO + Butyl) erhalten. Die Hydroxylzahl des Produktes betrug 3,5.

Schaumverhalten

In einem Schaumstampftest (Handstampfmethode nach DIN 53902) wurde das Schaumverhalten der Klarspülertenside (0,2 g/l) in 200 ml einer wäßrigen, alkalischen Reinigerflotte aus Alkalitriphosphaten, Alkalisilikaten, Kaliumhydroxid und Chlorbleichlauge (3 g/l Percin intensiv Flüssigreiniger[®] der Henkel KGaA) bestimmt. Das Wasser war enthärtet, die Temperatur betrug 65 °C. Es wurde 20 mal in einem Meßzylinder gestampft und die Schaumhöhe nach 10, 30 und 60 Sekunden abgelesen.

Alkalität und Temperatur entsprechen den Bedingungen in einer gewerblichen Geschirrspülmaschine.

Zusätzlich wurde diesen Gemischen noch 2 g/l frisch geschlagenes Frischei zugegeben, um die Nahrungsmittelschaumdämpfende Wirkung zu prüfen. Die Ergebnisse des Tests sind der folgenden Tabelle 2 zu entnehmen :

Tabelle 2

Produkt	Schaumhöhe in ml ohne Frischei			Schaumhöhe in ml mit Frischei		
	nach 10 sek.	nach 30 sek.	nach 60 sek.	nach 10 sek.	nach 30 sek.	nach 60 sek.
1	0 - 5	0 - 5	0 - 5	90	50	30
2	10	10	10	80	35	20
3	0 - 5	0 - 5	0 - 5	70	25	25
4	0 - 5	0 - 5	0 - 5	60	30	20
5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	100	60	35
6	10	10	10	90	40	25
7	15	15	10	120	90	70
8	35	20	10	150	110	80
9	60	45	40	190	125	90
ohne Tensid	0	0	0	160	160	160

Diese Verbindungen waren also äußerst schaumarm und drückten den Nahrungsmittelschaum ohne weitere Zusätze schaumdämpfender Verbindungen gut.

Biologische Abbaubarkheit

Die biologische Abbaubarkheit der beanspruchten Addukte wurde im OECD-Screening Test (RVO zum WM-Gesetz) überprüft und in der BIAS-Abnahme nach 19 Tagen angegeben.

Ebenfalls gemessen wurde die Abbaubarkheit gemäß der Im Chemikaliengesetz ausgewiesenen GF-Prüfmethode auf "ready biodegradability" nach der GF/BSB-Test-Vorschrift (COD/Chemical Oxygen Demand).

Die ermittelten Abbauwerte nach beiden Methoden sind am folgenden Beispiel aufgeführt.

EP 0 197 434 B1

	% BIAS Abnahme nach Tagen	% BSB/CO ₂ nach Tagen
	19	30
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol + 9,5 EO-n-Butyl Trübungspunkt: 21 °C (vorliegende Erfindung)	98	80
sek.-C ₁₁₋₁₅ -Fettalkohol + 8 EO + 5 PO Trübungspunkt: 33 °C (Vergleichsprodukt)	77	20

Die Abbaubarkeitsforderung nach EG-Richtlinie wird somit voll erfüllt.

Beispiel 1

Ein gut wirksames Klarspülmittel für gewerbliche Geschirrspülmaschinen hatte folgende Zusammensetzung (Gew.-%):

12,5 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 17 EO + n-Butyl
12,5 % C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 10 EO + n-Butyl
3 % Na-Cumolsulfonat
72 % Wasser

Das Trübungspunkt des Ethergemisches lag bei 38 °C. In einer gewerblichen Geschirrspülmaschine trat bei der vorhandenen Reinigerflottentemperatur von 65 °C kein störender Schaum auf. Der Klartrockeneffekt bei einer Dosierung von 0,1 bis 1,5 g/l war ausgezeichnet, insbesondere an an sich schwer benetzbarem Kunststoffgeschirr.

Beispiel 2

10 % C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 20 EO + n-Butyl
15 % C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 10 EO + n-Butyl
1 % Na-Cumolsulfonat
74 % Wasser
(alles in Gew.-%)

Bei einer Dosierung des Klarspülmittels von 0,1 bis 1,5 g/l zeigte sich sowohl bei der Verwendung in einer gewerblichen als auch in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine ein guter Klartrockeneffekt, insbesondere an Kunststoffgeschirr. Das Klarspülmittel ist oberhalb von 44 °C schaumarm und zeigt auch bei der Verschleppung in den Reinigungsgang von gewerblichen Geschirrspülmaschinen bei geringer Schaumbelastung bei Temperaturen um 60 °C Schaumarmut.

Patentansprüche

1. Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel



in der R¹ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 16 bedeuten, im Gemisch mit endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern der Formel



in der R¹ und R² die für Formel I angegebene Bedeutung haben und m eine Zahl von 17 bis 23 ist, wobei der Trübungspunkt des Gemisches aus Ethern der Formeln I und II nicht höher als 45 °C liegt, als nichtionisches schaumarmes Tensidgemisch in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung im Haushalt und Gewerbe.

5 2. Verwendung von Ethergemischen nach Anspruch 1 mit den darin angegebenen Formeln I und II, in der R² einen n-Butylrest, n eine Zahl von 8 bis 14, vorzugsweise von 9 bis 12 und m eine Zahl von 18 bis 20 bedeuten.

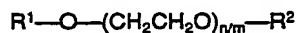
3. Verwendung von Ethergemischen nach einem der Ansprüche 1 und 2 in Mengen von 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, in wäßriger Lösung.

10 4. Verwendung von Ethergemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 unter Zusatz von lösungsvermittelnden und/oder hydrotropen Substanzen.

5. Verwendung von Ethergemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 unter Zusatz von Komplexbildnern wie Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure und/oder technischen Gemischen von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in Mengen bis 40, vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel.

15 6. Verwendung von Ethergemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 unter Zusatz von threshold-wirksamer Komplexbildner wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure in Mengen bis 10, vorzugsweise von 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel.

20 7. Verfahren zur Herstellung von schaumarmen Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung in Haushalt und Gewerbe dadurch gekennzeichnet, daß man Alkanole oder Alkenole der Formel R¹-OH, in der R¹ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, im Molverhältnis 1 : 7 bis 1 : 16, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 14 und insbesondere 1 : 9 bis 1 : 12 bzw. im Molverhältnis 1 : 17 bis 1 : 23, vorzugsweise 1 : 18 bis 1 : 20 in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren mit Ethenoxid ethoxiliert, anschließend die freien Hydroxylgruppen mit geradkettigen oder verzweigten C₄-C₈-Alkylhalogeniden, vorzugsweise im Überschuß von 100 bis 200 %, bezogen auf die Anzahl der Hydroxylgruppen, verethert, die jeweiligen Reaktionsprodukte miteinander mischt, ohne daß der Trübungspunkt des Gemisches 45 °C überschreitet, und 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% des so erhaltenen Gemisches endgruppenverschlossener Alkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel



35 in der R¹ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 7 bis 16 und m eine Zahl von 17 bis 23 bedeuten, in 20 bis 95, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-% Wasser löst.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des Wassers durch lösungsvermittelnde und/oder hydrotrope Substanzen ersetzt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des Wassers durch bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte hergestellte Mittel, Komplexbildner wie Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure und/oder einem technischen Gemisch aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure ersetzt.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des Wassers durch bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte hergestellte Mittel, thresholdwirksame Komplexbildner wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure ersetzt.

Claims

50 1. The use of terminated alkyl polyethylene glycol ethers corresponding to the following general formula



55 in which R¹ is a linear or branched alkyl radical or alkenyl radical containing from 8 to 18 carbon atoms, R² is an alkyl radical containing 4 to 8 carbon atoms and n is a number of from 7 to 16, in admixture with terminated alkyl polyethylene glycol ethers corresponding to the following formula



60 in which R¹ and R² have the meanings defined for formula I and m is a number of from 17 to 23, the cloud point of the mixture of ethers corresponding to formulae I and II being no higher than 45 °C, as a low-foaming nonionic surfactant mixture in rinse aids for domestic and institutional dishwashing machines.

2. The use of ether mixtures as claimed in claim 1 with the formulae I and II shown therein, in which 65 R² is an n-butyl radical, n is a number of 8 to 14, preferably 9 to 12, and m is a number of 18 to 20.

EP 0 197 434 B1

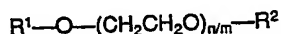
3. The use of ether mixtures as claimed in claim 1 or 2 in quantities of from 5 to 80 % by weight and preferably in quantities of from 15 to 50 % by weight in aqueous solution.

4. The use of ether mixtures as claimed in any of claims 1 to 3 with addition of solubilizing and/or hydrotropic substances.

5. The use of ether mixtures as claimed in any of claims 1 to 4 with addition of complexing agents, such as citric acid, tartaric acid, glycolic acid and/or technical mixtures of succinic acid, glutaric acid and adipic acid in quantities of up to 40 % by weight and preferably in quantities of from 10 to 35 % by weight, based on the rinse aid as a whole.

6. The use of ether mixtures as claimed in any of claims 1 to 6 with addition of threshold-active complexing agents, such as 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid in quantities of up to 10 % by weight and preferably in quantities of from 2 to 7 % by weight, based on the rinse aid as a whole.

7. A process for the production of low-foaming rinse aids for domestic and institutional dishwashing machines according to claim 1, characterized in that alkanols or alkenols corresponding to the formula R^1-OH , in which R^1 is a linear or branched alkyl or alkenyl radical containing 8 to 18 carbon atoms, are ethoxylated with ethylene oxide in a molar ratio of from 1 : 7 to 1 : 16, preferably in a molar ratio of from 1 : 8 to 1 : 14 and more preferably in a molar ratio of from 1 : 9 to 1 : 12 or in a molar ratio of from 1 : 17 to 1 : 23 and preferably in a molar ratio of from 1 : 18 to 1 : 20 in the presence of alkaline catalysts, the free hydroxyl groups are then etherified with linear or branched C_4-C_8 alkyl halides, preferably in an excess of from 100 to 200 %, based on the number of hydroxyl groups, the respective reaction products are mixed with one another without the cloud point of the mixture exceeding 45 °C and from 5 to 80 and preferably from 15 to 50 % by weight of the resulting mixture of terminated alkyl polyethylene glycol ethers corresponding to the general formula



in which R^1 is a linear or branched alkyl or alkenyl radical containing 8 to 18 carbon atoms, R^2 is an alkyl radical containing 4 to 8 carbon atoms, n is a number of from 7 to 16 and m is a number of from 17 to 23, are dissolved in 20 to 95 % by weight and preferably in 50 to 85 % weight water.

8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the water is partially replaced by solubilizing and/or hydrotropic substances.

9. A process as claimed in claims 7 and 8, characterized in that the water is partially replaced by up to 40 % by weight and preferably by 10 to 35 % by weight, based on the rinse aid as a whole, of complexing agents, such as citric acid, tartaric acid, glycolic acid and/or a technical mixture of succinic acid, glutaric acid and adipic acid.

10. A process as claimed in claims 7 to 9, characterized in that the water is partially replaced by up to 10 % by weight and preferably by 2 to 7 % by weight, based on the rinse aid as a whole, of threshold-active complexing agents, such as 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid.

Revendications

1. Utilisation d'alkylpolyéthylèneglycoléthers terminés, de la formule générale



dans laquelle R^1 est un résidu alkyle ou alcényle à chaîne droite ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone, R^2 , un résidu alkyle comportant 4 à 8 atomes de carbone et n , un nombre de 7 à 16, en mélange avec des alkylpolyéthylène-glycoléthers terminés, de la formule



dans laquelle R^1 et R^2 ont la même signification que dans la formule (I) et où m est un nombre de 17 à 23, le point de trouble du mélange d'éthers des formules I et II n'excédant pas 45 °C, en tant que mélange de tensio-actifs non ioniques et peu moussants dans les agents de rinçage pour lave-vaisselle ménagers et industriels.

2. Utilisation de mélanges d'éthers selon la revendication 1, fabriqués selon les formules I et II qui y sont spécifiées, dans lesquelles R^2 est un résidu n-butyle, n , un nombre de 8 à 14, de préférence de 9 à 12, et m , un nombre de 18 à 20.

3. Utilisation de mélanges d'éthers selon l'une des revendications 1 et 2, en proportions de 5 à 80, de préférence de 15 à 50 % en poids, en solution aqueuse.

4. Utilisation de mélanges d'éthers selon l'une des revendications 1 à 3, en y ajoutant des agents de solubilisation et/ou des substances hydrophiles.

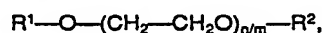
5. Utilisation de mélanges d'éthers selon l'une des revendications 1 à 4, en y ajoutant des agents complexants, tels l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide glycolique et/ou des mélanges techniques du commerce d'acide succinique, d'acide glutarique et d'acide adipique dans des proportions allant jusqu'à

EP 0 197 434 B1

40, de préférence en proportions de 10 à 35 % en poids, par rapport à la quantité totale de produit de rinçage.

6. Utilisation de mélanges d'éthers selon l'une des revendications 1 à 5, en y ajoutant des agents complexants possédant des propriétés actives à partir d'un seuil, tels l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique dans des proportions allant jusqu'à 10, de préférence en proportions de 2 à 7 % en poids par rapport à la quantité totale de produit de rinçage.

7. Procédé de fabrication d'agents de rinçage à mousse freinée, caractérisé en ce que l'on soumet à une éthoxylation à l'aide d'oxyde d'éthylène et en présence de catalyseurs alcalins, des alcanols ou des alcénols de la formule R^1-OH , dans laquelle R^1 est un résidu alkyle ou alcényle à chaîne droite ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone, dans un rapport molaire allant de 1 : 7 à 1 : 16, de préférence 1 : 8 à 1 : 14 et en particulier, de 1 : 9 à 1 : 12 ou dans un rapport molaire de 1 : 17 à 1 : 23, de préférence 1 : 18 à 1 : 20, en ce que l'on éthérifie ensuite les groupements hydroxyle libres par des halogénures d'alkyle C4-C8 à chaîne droite ou ramifiée, de préférence en excès de 100 à 200 % par rapport au nombre de groupements hydroxyle, en ce que l'on mélange les produits de réaction respectifs des formules générales (I) et (II), sans que le point de trouble du mélange excède 45 °C et en ce que l'on dissout dans 20 à 95, de préférence 50 à 85 % en poids d'eau 5 à 80, de préférence 15 à 50 % en poids du mélange ainsi obtenu d'alkylpolyéthylèneglycol-éthers terminés, de la formule générale



dans laquelle R^1 est un résidu d'alkyle ou d'alcényle à chaîne droite ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone, R^2 , un résidu d'alkylate comportant 4 à 8 atomes de carbones, n, un nombre de 7 à 16 et m, un nombre de 17 à 23.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on remplace une partie de l'eau par des agents de solubilisation et/ou des substances hydrophiles.

9. Procédé selon les revendications 7 et 8, caractérisé en ce que l'on remplace une partie de l'eau par des agents complexants, tels l'acide citrique, l'acide glutarique, l'acide glycolique et/ou par un mélange technique constitué d'acide succinique, d'acide glutarique et d'acide adipique, dans des proportions allant jusqu'à 40, de préférence en proportions de 10 à 35 % en poids, par rapport à la quantité totale de produit fabriqué.

10. Procédé selon les revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'on remplace une partie de l'eau par des agents complexants possédant des propriétés actives à partir d'un seuil, tels l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique dans des proportions allant jusqu'à 10, de préférence en proportions de 2 à 7 % en poids par rapport à la quantité totale de produit fabriqué.

THIS PAGE BLANK (USPTO)